Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. Б. Опарин, М. В. Соснина, К. Н. Виноградов, Ионные потоки заряженных частиц в катодной области тлеющего разряда, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2007, выпуск 1(), 119–124

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu498>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.91.87.62

26 апреля 2023 г., 10:31:35

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Опарин В. Б.* Кинетика полимеризации ТФЭ и ГФБ в НЧ-тлеющем разряде.: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17. М., 1988. 171 с.
2. *Грановский В. Л.* Электрический ток в газе. Установившийся ток. М.: Наука, 1971. 543 с.
3. *Райзер Ю. П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 357 с.
4. *Зынь В. И., Потапов В. К., Тузов Л. С., Штеренберг А. М.* Образование, движение и конденсация кремнийорганических полимерных аэрозолей в тлеющем разряде // Химия высоких энергий., 1986. Т. 20, № 6. С. 541–547.
5. Кинетика формирования дисперсной фазы при полимеризации кремнийорганических соединений в тлеющем разряде / *А. М. Штеренберг, В. К. Потапов, Л. С. Тузов, Ю. В. Жуланов* // Химия высоких энергий, 1988. Т. 22, № 1. С. 82–86.
6. *Штеренберг А. М., Тузов Л. С., Потапов В. К.* Кинетика роста частиц дисперсной фазы в объеме тлеющего разряда в парах гексаметилдисилазана // Химическая физика, 1989. Т. 8, № 11. С. 1559–1563.
7. *Штеренберг А. М., Потапов В. К.* Макрокинетика формирования дисперсной фазы в газоразрядных системах. Самара: СамГТУ. 1997. 192 с.
8. *Зынь В. И., Опарин В. Б., Потапов В. К. и др.* Масс-спектрометрическое исследование кинетики газоразрядных химических реакций в ТФЭ // Химия высоких энергий, 1985. Т. 19, № 4. С. 374–378.
9. *Зынь В. И.* Кинетика и топология полимеризационных процессов в газоразрядных системах закрытого типа: Дисс. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.17. М., 1995. 379 с.
10. Экспериментальное исследование образования полимерных пленок в неравновесной фторуглеродной плазме / *Г. К. Виноградов, Г. Ж. Иманбаев, Л. С. Полак, Д. И. Словецкий* // Химия высоких энергий, 1983. Т. 17, № 4. С. 372–377.
11. *Melikhov G. K., Shterenberg A. M., Zyn V. I.* Formation of surface relief in plasma polymerized films // J. Phys. D: Appl. Phys, 2006. Vol. 39. P. 944–949.
12. *Emeleus K. G.* The Forces, Acting on Dust in Positive Columns // Int. J. Electron, 1981. Vol. 50, No. 2. С. 109–117.
13. Заряд дисперсных полимерных частиц в тлеющем разряде / *А.Н. Щуров, В.И. Николаев, В.М. Колотыркин, Л. С. Тузов, Н. Н. Туницкий* // Журн. физ. химии, 1979. Т. 53, № 4. С. 930–934.
14. *Штеренберг А. М.* Влияние зарядки полимеров на процессы коагуляции частиц дисперсной фазы в тлеющих разрядах // Известия СамНЦ РАН, 2005. Т. 7, № 2 (14). С. 385–391.

Поступила 5.10.2006 г.

УДК 537.525

В. Б. Опарин, М. В. Соснина, К. Н. Виноградов

ИОННЫЕ ПОТОКИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В КАТОДНОЙ ОБЛАСТИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Проведен анализ зарядки дисперсных частиц в катодной области разряда за счет ударного и диффузионного механизмов. Определена зависимость величины заряда на наночастицах от их размеров и характеристики их движения в электрическом поле. Отмечено, что в катодной области разряда имеется распределение скоростей направленного движения заряженных частиц к поверхности катода, в результате чего возникает их динамическая коагуляция, которая приводит к эволюции размеров наночастиц.

Создание новых материалов невозможно без развития нетрадиционных технологий их получения. Актуальным современным направлением является создание нанодисперсных материалов, которые позволяют образовывать фрактальные агрегаты, определяющие их физико-механические свойства [1]. Новым методом получения нанодисперсных материалов является использование тлеющего разряда в химически активной среде.

Технологии тлеющего разряда применяются достаточно давно для получения антикоррозионных покрытий, создания мембран, антифрикционных и диэлектрических слоев, модификации материалов [2, 3]. Однако только в последнее время было обращено внимание на то, что формирование пленок в таком разряде сопровождается интенсивным процессом образования наночастиц, их переносом в разряде и вне его, с включением таких частиц в формирующуюся полимерную пленку [4–10]. Конечные свойства материалов при этом будут зависеть от локализации места их формирования.

В тлеющем разряде можно выделить несколько областей, отличающихся по степени воздействия его физических процессов на механизмы формирования и структуру образующейся пленки. Основные из них — электроды, приэлектродные области (катодное падение, фарадеево пространство), низкотемпературная плазма разряда и области вне разряда. В каждой из них реализуются различные механизмы формирования полимера — от обычной радикальной полимеризации до осаждения на поверхность только дисперсных частиц размерами вплоть до ~1 мкм [5, 8-10]. Поэтому в зависимости от локализации места получения материала возможна реализация каждого из этих механизмов, либо их комбинаций. Это позволяет образовывать полимерные углеводородные, элементоорганические (например, фторорганические, кремнийорганические), а также неорганические фрактальные материалы (SiO , SiO_2 и др.) с широким спектром свойств, которые, в свою очередь, будут зависеть от условий разряда и локализации подложки в реакторе [2–10]. Все это позволяет создавать материалы, которые получить обычными средствами невозможно.

Тлеющий разряд имеет сложную структуру. В нем отсутствует равновесие по заряженным частицам — электронам и ионам, которые, с одной стороны, обеспечивают необходимые физические стадии самоподдерживающегося разряда, в то же время, приводя к инициированию химических превращений (в химически активных газах) с образованием в объеме наночастиц [4–7, 9, 10]. Равновесия в газовой фазе также условны, поскольку в разряде возникают процессы переноса [4, 5, 7, 9]:

- диффузионные потоки молекул, связанные с градиентами концентраций;
- конвективные макротоки молекул под действием градиентов температур в реакторе, выносящие образующиеся в разряде аэрозольные частицы [9] на периферию реактора;
- ионные и электронные потоки в катодной и анодной областях в результате действия электрических полей.

Движение в электрическом поле частиц разных размеров, несущих различный заряд, приводит к возникновению распределения их скоростей в зависимости от их радиуса. В этом случае более мелкие частицы, имеющие высокие скорости движения, будут сталкиваться с крупными, движение которых в электрическом поле происходит с меньшей скоростью. Такое движение должно приводить к механизму динамической коагуляции (в отличие от случайной коагуляции в результате Броуновского процесса или коагуляции в поле силы тяжести). Формирование нанодисперсных материалов в таких условиях требует изучения целого комплекса процессов и механизмов их образования, в частности зарядки частиц.

Для моделирования процессов нарастания полимерных пленок на электродах большое значение имеет зарядка частиц в катодной области.

Катодная область разряда характеризуется высоким градиентом потенциала и, следовательно, высокой напряженностью электрического поля. Ионы, движущиеся под действием электрического поля в катодной области, сталкиваются с дисперсными частицами (имеющими различные размеры) и оседают на их поверхности. В этом процессе необходимо учитывать следующие силы.

Во-первых, часть силовых линий внешнего поля пересекает поверхность частицы. Ионы, движущиеся по ним, сталкиваются с частицей и удерживаются на ее поверхности.

Во-вторых, частица поляризуется во внешнем поле. Это приводит к искривлению силовых линий результирующего (внешнего и поляризационного) поля и увеличению числа линий, пересекающих поверхность частицы. На частицу попадают ионы, которые в ее отсутствие не пересекали области, ограниченной поверхностью частицы.

В-третьих, на ионы, движущиеся вблизи поверхности частицы, действует сила зеркального отображения. Под действием этой силы еще некоторая часть ионов оседает на поверхности частицы.

И, наконец, в-четвертых, концентрация ионов вблизи частицы окажется меньше, чем вдали, из-за поглощающего действия поверхности частицы, поскольку заряженная частица создает отталкивающее кулоновское поле, которое особенно велико вблизи ее поверхности. Из-за наличия градиента концентрации возникнет диффузия ионов к частице, которая будет стремиться выровнять концентрацию. За счет этого еще часть ионов сможет осесть на поверхности частицы.

Выше перечислены все силы, заставляющие ионы двигаться к поверхности частицы. Препятствует этому движению лишь одна сила — кулоновская сила отталкивания между ионами, осевшими на частицу, и ионами, приближающимися к ее поверхности. Очевидно, зарядка час-

тицы прекратится в тот момент, когда сила отталкивания станет равна сумме всех притягивающих сил.

Известно [11], что для крупных частиц (размером более 1 мкм) и сильных полей основное влияние на процесс зарядки оказывает движение ионов под действием электрического поля и его столкновение с частицей, то есть «ударная» зарядка. В случае же мелких частиц основную роль играет диффузионный процесс — «диффузионная» зарядка, при этом влиянием электрического поля пренебрегают.

Строгого аналитического решения задачи о зарядке частиц с учетом сразу двух механизмов нет. Поэтому для частиц с различными размерами необходимо определить зарядку отдельно для каждого механизма, а затем сложить их, определив максимальный и минимальный заряд на частице. Для упрощения будем считать частицу диэлектрической сферой.

При зарядке частиц размером свыше 2–3 мкм в прикатодной области тлеющего разряда за счет направленного движения ионов справедлива формула Потенье [11]. Если частица имеет форму шара, то неравномерное распределение заряда на поверхности приводит к беспорядочному вращению частицы из-за опрокидывающего действия электростатических сил. Благодаря этому избыточный заряд распределяется по поверхности частицы равномерно. В этом случае заряд крупных частиц равен

$$q(t) = 12\pi\epsilon_0 E a^2 \left(1 + 2 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}\right) \frac{enkt}{4\epsilon_0 + enkt}, \quad (1)$$

где n — концентрация ионов, k — подвижность ионов, ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость материала частицы. Это выражение определяет кинетику зарядки сферической диэлектрической частицы радиусом a в поле разряда со средней напряженностью E . При этом можно пренебречь диффузией ионов к частице.

Для расчетов удобно перейти от концентрации ионов и подвижности к плотности тока и напряженности поля в катодной области по формуле

$$en k = \frac{j}{E}. \quad (2)$$

В проведенных экспериментах плотность тока при НЧ разряде (частота 10^3 Гц) в тетрафторэтилене $j = 1,2$ А/м², а средняя напряженность в катодной области — около 60 кВ/м. Для других исследованных веществ, таких как стирол, гексаметилдисилазан и октаметилтрисилоксан, зависимость заряда от времени имеет тот же характер. Следует отметить, что частота разрядного тока (1 кГц) такая, что разряд успевает за период действующего напряжения дважды зажечься, и каждый из электродов за период становится катодом и анодом. Поэтому в таких условиях важна кинетика нарастания заряда на частице, поскольку в этом случае важно знать, какие частицы успевают долететь до поверхности электрода за половину периода напряжения, а какие нет.

Анализ кинетики зарядки (рис. 1) показывает, что 90% от максимального заряда частица приобретает за время около 0,01 мс. Учитывая, что период напряжения разрядного тока 1 мс, при дальнейших расчетах можно пренебречь зависимостью заряда от времени для ударной зарядки и считать заряд частицы максимально возможным.

Если частицы достаточно малы, то движение ионов к частице происходит в основном под действием градиента их концентрации. Для сферических частиц плотность потока ионов равна:

$$\mathbf{j} = kn \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^3} \mathbf{r} - D \cdot \text{grad}(n).$$

В этом выражении не учтена сила зеркального отображения, так как расчеты с учетом этой силы показывают, что последняя практически не влияет на заряд частиц с радиусом более 0,05 мкм.

Вследствие сферической симметрии распределения плотности потока ионов, достаточно просто вычисляется полный поток, который в свою очередь определяет скорость изменения заряда на поверхности частицы:

Р и с. 1. Кинетика «ударной» зарядки частиц сферической формы

$$\Phi \cdot e = \frac{dq}{dt} = \frac{enk \cdot q}{e_0 \left(\exp \left(\frac{k}{D} \frac{q}{4pe_0 a} \right) - 1 \right)}, \quad (3)$$

где D — коэффициент диффузии. Последнее выражение получено, исходя из предположения, что в непосредственной близости от поверхности частицы концентрация ионов равна нулю. Используя известное соотношение между коэффициентом диффузии и подвижностью

$$\frac{k}{D} = \frac{e}{k_B T} \quad (4)$$

и, учитывая соотношение (2), получаем дифференциальное уравнение для диффузионной зарядки

$$\frac{dq}{dt} = \frac{j \cdot q}{E e_0 \left(\exp \left(\frac{e}{k_B T} \frac{q}{4pe_0 a} \right) - 1 \right)}, \quad (5)$$

Р и с. 2. Зависимости заряда сферических частиц, приобретаемого за время 0,5 мс, от размера. Кривые 1, 2, 3, 4, 5 — левая ось; 6, 7 — правая.

где k_B — постоянная Больцмана.

В качестве граничного условия мы предположили, что в начальный момент времени заряд частицы равен максимальному заряду, рассчитанному по формулам ударной зарядки. Решение этого уравнения было выполнено численно с использованием программы Mathcad.

Основные результаты этих расчетов сводятся к следующему: практически во всем диапазоне напряженностей, встречающихся в реальных условиях, формула Потенье (1) справедлива для частиц размером более 3–4 мкм, а диффузионная зарядка достигает максимальных значений для частиц размером около 1–1,5 мкм. Это можно увидеть на рис. 2, где представлены: 1 и 2 — кривые «ударной» зарядки для стирола и ТФЭ соответственно; 3 и 4 — заряд частиц с

учетом «ударного» и «диффузионного» механизмов зарядки, 5 — аппроксимационная кривая; 6 и 7 — кривые «диффузионной» зарядки для ТФЭ и стирола соответственно.

Хорошо видно, что кривые 3 и 4 полностью совпадают для частиц, радиусы которых меньше 1,5 мкм. Здесь основную роль играет процесс диффузионной зарядки, и, следовательно, отсутствует влияние таких параметров, как диэлектрическая проницаемость и молярная масса полимеризующегося вещества, поэтому заряды на частицах разных веществ одинакового размера оказываются равными. Однако на этом участке сильно проявляется зависимость заряда частиц от напряженности внешнего поля и плотности тока. При этом заряд прямо пропорционален размеру частицы (рис. 2). Исходя из вышеизложенного, для этого участка нами получена аппроксимационная формула

$$Z(t, a) = \left(20,33 \cdot \ln \left(\frac{j}{E} \cdot t \right) + 538 \right) \cdot a,$$

где a — радиус частицы (выражен в мкм), $Z(t, a)$ — количество положительных элементарных зарядов. Данная формула хорошо описывает зависимость заряда от размера частицы и может быть использована для широкого диапазона плотностей электрического тока и не слишком сильных полей (напряженностью менее 100 кВ/м).

Подвижность ионов согласно строгой теории Ланжевена [12] задается формулой

$$k = \frac{A}{\sqrt{\rho(\epsilon_r - 1)}} \sqrt{1 + \frac{M}{m}},$$

где ρ — плотность газа, ε_r — относительная диэлектрическая проницаемость газа, M — масса молекулы газа, m — масса заряженной частицы. Величина A — функция параметра λ , определяемого выражением

$$I^2 = \frac{8ppd_{12}^4}{(e-1)e^2},$$

в котором p — давление газа, а d_{12} — сумма радиуса частицы и радиуса молекулы. Величина λ увеличивается при увеличении d_{12} и уменьшении ε_r . В частности, большие значения отвечают условиям, когда поляризационные эффекты несущественны в сравнении с рассеянием по модели упругих шаров. В предельном случае очень больших λ произведение λA приближается к значению 0,75 и формула Ланжевена записывается в следующем виде:

$$k = \frac{0,75e}{d_{12}^2 \sqrt{8ppr}} \sqrt{1 + \frac{M}{m}}. \quad (6)$$

Учитывая, что эксперименты проводились при давлениях 20–80 Па, а диэлектрическая проницаемость используемых газов обычно не превышает 1,005, для коэффициента λ нами получены значения порядка 10^6 для ионов и порядка 10^{20} для частиц размером 1 мкм. Это однозначно позволяет использовать модель упругих шаров. Коэффициент взаимной диффузии для наночастиц и молекул газа в этой модели равен

$$D_{12} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{2M_r}} \frac{1}{n_0 \pi d_{12}^2},$$

где M_r — приведенная масса молекулы и частицы, n_0 — концентрация газа, T — температура. Графики зависимости подвижности и коэффициента взаимной диффузии от размера частицы при температуре 300 К и давлении 80 Па приведены на рис. 3 (масштаб по осям — логарифмический).

Ломаный вид кривой подвижности связан с зависимостью от заряда частиц: поскольку количество элементарных зарядов не может быть дробным, необходимо было округлять их до целых значений. Частицы радиусом меньше 0,05 мкм несут меньше 10 элементарных зарядов, при этом разница в один заряд существенно влияет на подвижность. Непрерывная кривая подвижности на рис. 3 соответствует округлению количества зарядов в большую сторону, кривая крупным пунктиром — округлению в меньшую сторону.

Чтобы найти распределение частиц по скоростям в зависимости от их размера при движении в электрическом поле катодной области, можно, зная подвижность, воспользоваться классической формулой

$$v_n = k \cdot E.$$

График распределения частиц по скоростям (рис. 4, масштаб — логарифмический) также имеет вид ломаной линии в области маленьких размеров частиц. Частицы радиусами 0,1–1 мкм несут от 16 до 170 зарядов,

Р и с. 3. Зависимость коэффициента диффузии и подвижности от размера частицы

Р и с. 4. Зависимость скорости направленного движения частиц в катодной области от размера.

разница в один заряд с увеличением размера становится несущественной, и ломаная сглаживается. Если не учитывать такую особенность, как невозможность дробного заряда на частице, то можно воспользоваться аппроксимационной формулой

$$v_n = 0,431 \frac{e \cdot Z(t, a) \cdot E}{a^2 p} \sqrt{\frac{T}{m}},$$

график которой проходит мелким пунктиром между двумя ломаными и, в области крупных частиц, сливается с ними (μ — молярная масса полимеризующегося вещества). Использование аппроксимации может в дальнейшем упростить расчеты.

Таким образом, наночастицы различных размеров, возникающие в катодной области разряда в результате химических стадий, заряжаются, в результате чего возникает распределение скоростей их направленного движения к катоду в электрическом поле. Такое движение неизбежно приводит к механизму динамической коагуляции макрочастиц, поскольку скорости мелких частиц существенно выше, чем крупных. Подобный механизм отмечался в работе [9] при формировании газодинамических потоков из области разряда на периферию реактора, однако он был связан с имеющимися в этой области градиентами температур. В данном случае динамический режим коагуляции связан с движением и зарядкой в электрическом поле дисперсных частиц. При этом, в результате движения заряженных частиц к катоду происходит эволюция их размеров. В результате этого процесса формирование покрытия на поверхности катода будет осуществляться из нанодисперсных частиц, имеющих различные размеры, свидетельством чему является поверхностная макроструктура полимерных пленок [4, 5, 13]. Кроме того, чаще всего, именно в катодной области отмечается образование вихреобразных облаков из наночастиц [5].

Рассмотренные выше процессы касаются процессов переноса (транспорта в электрическом поле катодной области) как химически активных частиц — ионов, так и наночастиц, образующихся в разряде и оказывающих влияние на формирование полимера и его свойства [10]. Последнее направление является наименее изученным, поэтому исследования процессов переноса в разряде, кроме практического значения, представляет собой самостоятельную научную ценность.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Золотухин И. В. Фракталы в физике твердого тела // Соросовский образоват. журн., 1998. № 7. С. 108–113.
2. Ткачук Б. В., Колотыркин В. М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия, 1977. 233 с.
3. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. 376 с.
4. Опарин В. Б. Кинетика полимеризации ТФЭ и ГФБ в НЧ-тлеющем разряде.: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17. М., 1988. 171 с.
5. Штеренберг А. М., Потапов В. К. Макрокинетика формирования дисперсной фазы в газоразрядных системах. Самара: СамГТУ, 1997. 192 с.
6. Зынь В. И. Кинетика и топология полимеризационных процессов в газоразрядных системах закрытого типа: Дисс. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.17. М., 1995. 379 с.
7. Зынь В. И., Опарин В. Б., Потапов В. К., Тузов Л. С. Пространственное распределение полимеризационных процессов в реакторе тлеющего разряда // Химия высоких энергий, 1989. Т.23, № 3. С. 276–281.
8. Зынь В. И., Опарин В. Б. Эффект тени при полимеризации в катодной плазме тлеющего разряда // Химия высоких энергий, 2001. Т. 35, № 4. С. 313–314.
9. Опарин В. Б. Процессы переноса в тлеющем разряде химически активных газов // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер.: Физико-математические науки. Вып. 30, 2004. С. 150–165.
10. Опарин В. Б., Соснина М. В. Внутренние напряжения в квазикристаллических электроразрядных наноструктурах // Физика прочности и пластичности материалов и сплавов: Тез. докл. 16 международ. конф. Самара, 2006. С. 225.
11. Верещагин И. П., Левитов В. И., Мирзабекян Г. З., Пашин М. М. Основы электрогазодинамики дисперсных систем. М.: Энергия, 1974. 480 с.
12. Мак-Даниель И. Процессы столкновений в ионизованных газах. М.: Мир, 1967. 832 с.
13. Зынь В. И., Опарин В. Б., Паркин А. А. Развитие механических напряжений в пленках при газоразрядной полимеризации // Поверхность. Физика, химия, механика, 1984. № 4. С. 66–72.

Поступила 9.09.2006 г.